Über Dihydroindole.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Paul Wunderlich

aus **Raguhn** (Anhalt).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Paal und **Hantzsch.**

Leipzig, den 5. Juni 1914.

Der Procancellar.

Kirchner.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546828_0079

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Allgemeiner Teil 7
Experimenteller Teil 20
Darstellung und Eigenschaften des o-Nitrostyroldicyanids . . . 20
o-Nitrobenzalcyanacetamid 21
Reduktion des o-Nitrobenzalcyanacetamids zum α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol 23
α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol 25
Salzsaures Salz des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols . 27
Reduktion des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mittels Zinkstaub und Ammoniak zum α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol 28
Reduktion des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit Zink und Essigsäure in der Hitze 29
Oxydation des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols zum α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol 31
Chromat des α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindols 32
α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol 33
Reduktion der o-Nitro-α-Cyan-Zimtsäure mittels Essigsäure und Zinkstaub bei 25° zum α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol 34
α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindol 35
Reduktion des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit Zinkstaub und Natronlauge 37
Behandlung des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit konzentrierter Salzsäure in der Hitze und unter Druck . . . 37
Überführung des α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindols in 2-Oxychinolin-3-Carbonsäureamid 38
2-Oxychinolin-3-Carbonsäure 39
Darstellung des α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindols aus α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol durch Oxydation mit Chromsäure 41
α-Cyan-α-Carbonbenzoylamid-N-Oxy-Dihydroindol 42
Anhydrid des α-Cyan-α-Carbonbenzoylamid-N-Oxy-Dihydroindols . 44

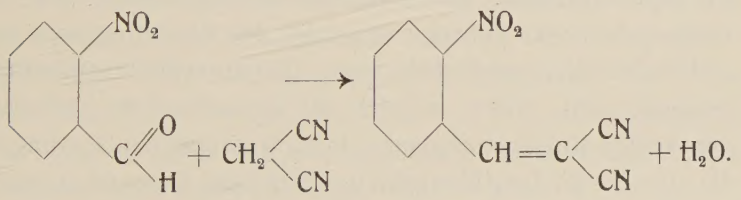
Seite

Erhitzen des Anhydrids unter Druck mit verdünnten Säuren . . 46
Behandlung des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit Essigsäureanhydrid 46
Anhydrid des α-Cyan-α-Carbonacetylamid-N-Oxy-Dihydroindols . 47
Spaltung des Anhydrids durch Erhitzen mit verdünnten Säuren . 48
N-Oxy-Carbostyrilcarbonsäure 48
Reduktion der N-Oxy-Carbostyrilcarbonsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak zur Carbostyrilcarbonsäure 50
o-Nitro-α-Cyan-Zimtsäureäthylester 51
Zusammenfassung 53

Allgemeiner Teil.

Wie durch eingehende Versuche von A. Reißert[1] und G. Heller[2] bekannt ist, gelangt man bei gelinder Reduktion von o-Nitroverbindungen in den Fällen, die zur Indolringbildung führen, zu Substanzen, welche Hydroxyl am Ringstickstoff enthalten.

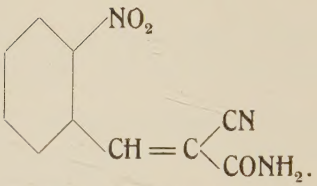
Die vorliegende Arbeit befaßte sich mit der Reduktion von einigen o-Nitrobenzalmalonsäurederivaten wie auch der Säure selbst mittels Essigsäure und Zinkstaub. Als Ausgangsmaterial war das o-Nitrostyroldicyanid gewählt, das sich sehr leicht durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von o-Nitrobenzaldehyd und Malonitril in alkoholischer Lösung darstellen ließ:



Bemerkenswert für dieses Dicyanid war, daß sich nur eine der beiden Cyangruppen zum Säureamid verseifen ließ, während sich die andere allen Angriffen gegenüber als beständig erwies. Man gelangte somit zum o-Nitrobenzalcyanacetamid:

---

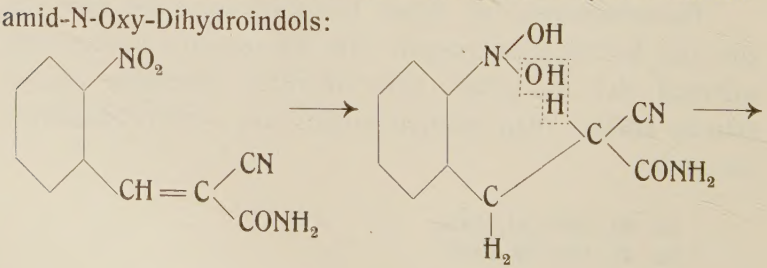
[1] Ber. **30**, 1045; **41**, 3924.
[2] Ber. **42**, 470; **39**, 2345.

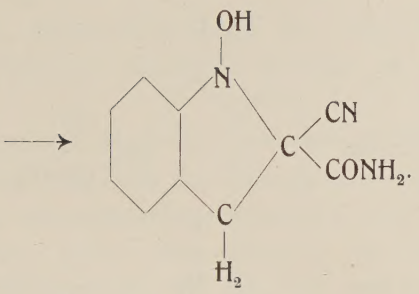


Diese Widerstandsfähigkeit der Cyangruppe infolge des benachbarten Radikals hat sich auch bei allen späteren Verbindungen wiedergefunden.

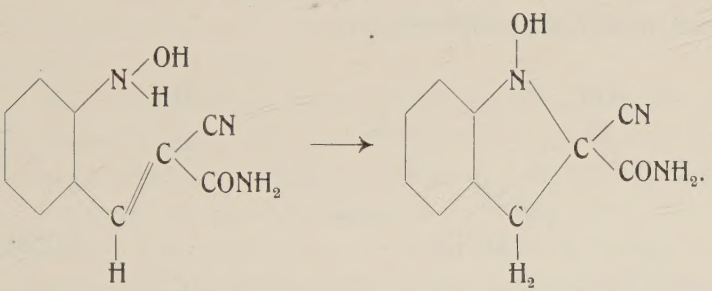
Das Arbeiten mit dem o-Nitrostyroldicyanid bot wegen seiner heftig zum Nießen reizenden Eigenschaft große Schwierigkeit, und die bei der Reduktion sich bildenden Produkte waren nur sehr schwer zu isolieren, aber die Fortführung der Arbeit war gesichert, als sich zeigte, daß das o-Nitrobenzalcyanacetamid auch durch Vereinigung von o-Nitrobenzaldehyd und Cyanacetamid bequem zu erhalten war.

Führte man mit dieser Substanz die Reduktion mit Essigsäure und Zink aus, so erhielt man zwei Körper, von denen der eine die Bruttoformel $C_{10}H_9O_2N_3$, der andere $C_{10}H_9ON_3$ besaß. Beide Substanzen unterscheiden sich also nur durch ein Sauerstoffatom. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Bildung der ersten Substanz so erfolgt, daß die Nitrogruppe des o-Nitrobenzalcyanacetamids zur Dihydroxylaminverbindung reduziert wird, indem zugleich die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen durch Wasserstoffanlagerung in die einfache Bindung übergeht, und daß dann Wasserabspaltung und Ringschluß stattfindet unter Bildung des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols:

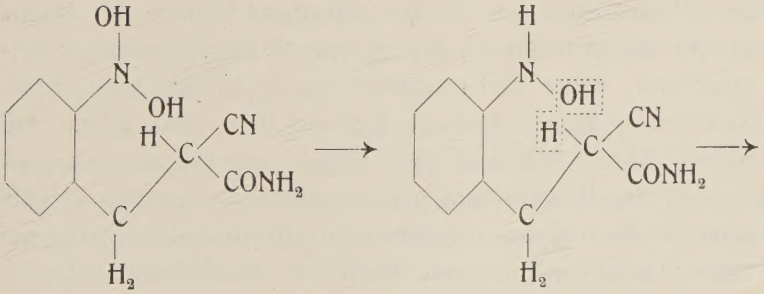


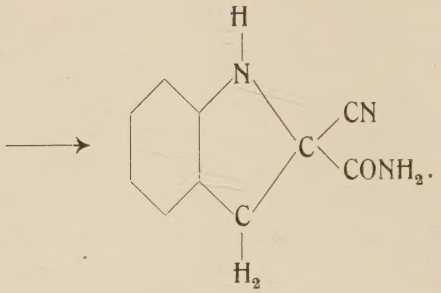


Doch ist auch möglich, daß die Reduktion bis zur Hydroxylaminverbindung vorschreitet, und dann erst Ringschluß unter Lösung der Doppelbindung erfolgt:

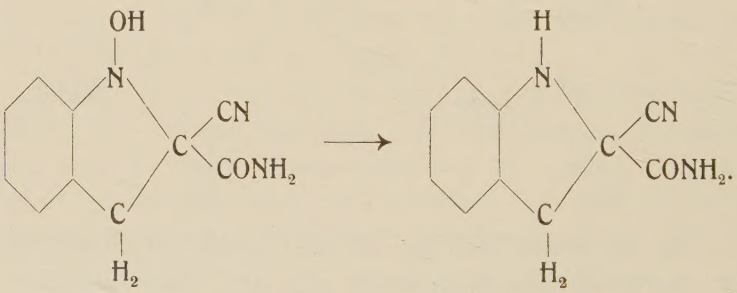


Für den ersten Fall der Erklärung bleibt die Reduktion des o-Nitrobenzalcyanacetamids bei der Dihydroxylaminverbindung nicht stehen, sondern es bildet sich auch das sekundäre Reduktionsprodukt, die Hydroxylaminverbindung, und dann erfolgt erst Wasserabspaltung. Man erhält so das α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol:





Nach der zweiten Erklärung würde die sauerstoffärmere Substanz durch Reduktion der N-Oxygruppe entstehen, was auch tatsächlich aufführbar ist:



I. II.

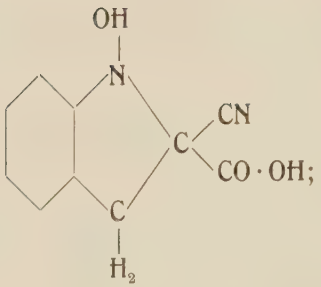
Das bei dem Körper I in der Tat eine N-Oxyverbindung vorlag, ergab sich aus der Dunkelblaufärbung, die sowohl in der alkoholischen wie in der wässrigen Lösung mit Eisenchlorid auftrat, während beim Körper II, der Konstitution entsprechend, keine Farbenreaktion zu bemerken war. Beide Substanzen haben basische Eigenschaften und bilden mit Säuren Salze. Während sich jedoch das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol gegen Indikatoren neutral verhält, erzeugt die α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol-Lösung auf rotem Lackmuspapier eine deutliche Blaufärbung. Es ist

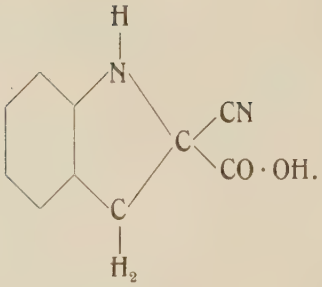
daher wohl anzunehmen, daß die NH-Gruppe bei dreiwertigem cyklischem Stickstoff basischer ist als die N(OH)-Gruppe.

Reduziert man das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol bei 80° mit Zink und Ammoniak, so gelangt man zu dem α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol, wie schon oben bemerkt wurde. Nahm man dagegen die Reduktion unter schärferen Bedingungen, wie mit Zink und Essigsäure in der Hitze, vor, so fand eine tiefgreifendere Einwirkung statt, und es ergab sich eine starke farblose Base von der Bruttoformel $C_{10}H_{13}O_2N_3$, deren Konstitution jedoch wegen der schwierigen Darstellungsweise und umständlichen Reinigung nicht näher ergründet werden konnte.

Sehr interessant in ihren Ergebnissen erwiesen sich die Oxydationsversuche, die man mit dem α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol vornahm. Während Kaliumpermanganat die Substanz vollständig verbrannte, gelangte man bei der Einwirkung von Chromsäure als einzig faßbares Produkt zum α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol, also zu einem Reduktionsprodukt. Dieser Vorgang läßt sich wohl in befriedigender Weise erklären, wenn man annimmt, daß hier eine „gekoppelte Reaktion" vorliegt. Die Reaktion läßt sich dann so deuten, daß die Chromsäure einen Teil der Substanz angreift und diesen tiefgreifend oxydiert, während hierbei der andere Teil in das stabilere Reduktionsprodukt übergeht. Im Versuch findet man eine Bestätigung dieser Annahme, indem man neben Kohlensäure und Stickstoff nur ca. 50% an α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol erhält.

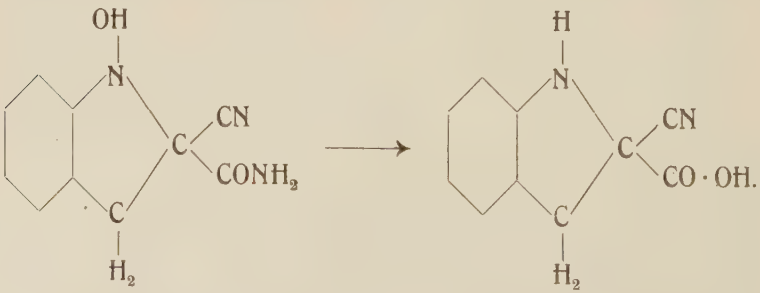
Ferner wurde das Verhalten des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols sowohl, wie auch des α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindols gegen Natronlauge in der Hitze untersucht. Man kam hierbei zu den entsprechenden Säuren:





Die gleichen Körper erhielt man bei der Reduktion der o-Nitrobenzalcyanessigsäure mit Essigsäure und Zinkstaub. Die Bildung läßt sich hier genau wie bei den Säureamiden erklären.

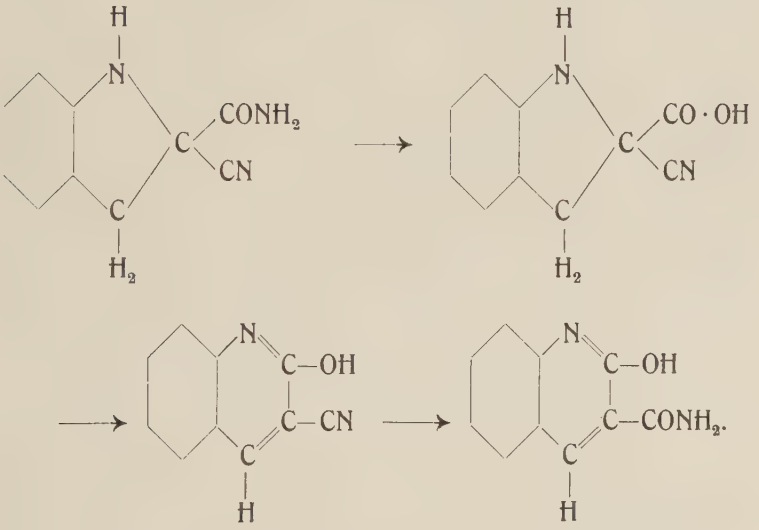
Reduziert man das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol mit Zinkstaub und Natronlauge in der Hitze, so wurde der Sauerstoff aus dem Hydroxyl entfernt, und es fand zugleich Verseifung der Carbonamidgruppe zur Carboxylgruppe statt, sodaß auch hierbei das α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindol entstand:



Wie Natronlauge, so wirkte auch Salzsäure im Bombenrohr auf das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol unter Bildung der Säure ein.

Überraschend war dagegen das Resultat, als die Verseifung nach der Bouveaultschen Methode durch Einleiten von salpetriger Säure in die wässrige Lösung des α-Cyan-α-Carbon-

amid-Dihydroindols ausgeführt wurde; man kann hierbei zu dem 2-Oxychinolin-3-Carbonamid. Es hatte also neben der Verseifung der Carbonamidgruppe zugleich eine Ringerweiterung unter Wasserabspaltung stattgefunden, und die Cyangruppe hatte dann, nachdem die „sterische Hinderung" gefallen war, Wasser aufgenommen, war jedoch nicht weiter durch die salpetrige Säure angegriffen worden. Schematisch läßt sich die Reaktion folgendermaßen darstellen:



Für die Richtigkeit dieser Interpretation spricht der Umstand, daß die entstandene Substanz durch Erwärmen mit Alkali in die 2-Oxychinolin-3-Carbonsäure übergeht, deren Eigenschaften in der Literatur beschrieben sind[1], so daß ein Vergleich mit der aus dem α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol erhaltenen Verbindung möglich war.

Die Fähigkeit des Pyrrols und seiner Derivate, sich in Pyridinderivate umzuwandeln, ist schon lange bekannt. So

[1] Ber. **17**, 1, 459; Monatshefte **28**, 53.

fanden Ciamician und Dennstedt[1], daß sich Pyrrolkalium durch Behandlung mit Chloroform in β-Chlorpyridin verwandelt, und man ist dann durch weitere Untersuchungen zu dem Schluß gekommen, daß es sich hierbei nicht um einen singulären Fall handelte, sondern daß diese Reaktion sowohl für die Körper der Pyrrol- wie der Indolreihe allgemein gültig ist. Im vorliegenden Falle wird nun zum ersten Male gezeigt, daß diese Ringerweiterung auch mittels eines sauerstoffhaltigen C-Atomes erfolgen kann. A. Pictet sucht mit Hilfe dieser Umwandlungen die Entstehung des Pyridinkernes in den Alkaloiden zu erklären[2]. Er geht dabei von der Tatsache aus, daß die Alkaloide Stoffwechselprodukte der Pflanzen, speziell der Eiweißkörper sind, und fragt sich nun, wie diejenigen Alkaloide entstehen können, die einen Pyridinring enthalten, da doch in den vegetabilischen Substanzen kein solcher enthalten ist. Er kommt zu dem Schlusse, daß diese Alkaloide nicht, wie die Pyrrol-Alkaloide, die direkten Überbleibsel des Zerfalls komplizierterer Substanzen repräsentieren, sondern erst aus den Pyrrolkörpern durch sekundäre Vorgänge, also durch nachträgliche Hineinnahme in den Lebensprozeß der Pflanze gebildet sind, wobei dann der Formaldehyd nach Pictets Annahme das erforderliche Kohlenstoffatom liefern soll. Diese Interpretation ist um so wahrscheinlicher, als manche Alkaloide eine sauerstoffhaltige Gruppe im Pyridinring enthalten, und sie findet durch die hier beschriebene Reaktion eine wesentliche Stütze. —

Nach dem Resultat, das man bei der Oxydation des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit Chromsäure erhalten hatte, war es interessant, zu untersuchen, ob man bei der gleichen Behandlung des α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-

---

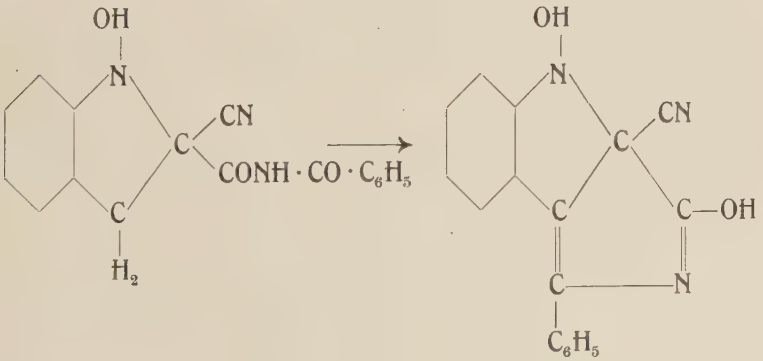
[1] Ber., **14**, 1153.

[2] Arch. d. Pharm. **244** (1906), 392.

Dihydroindols ein Analogon erhalten und zum α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindol gelangen konnte. In der Tat ließ sich dieser Körper auf diese Weise darstellen.

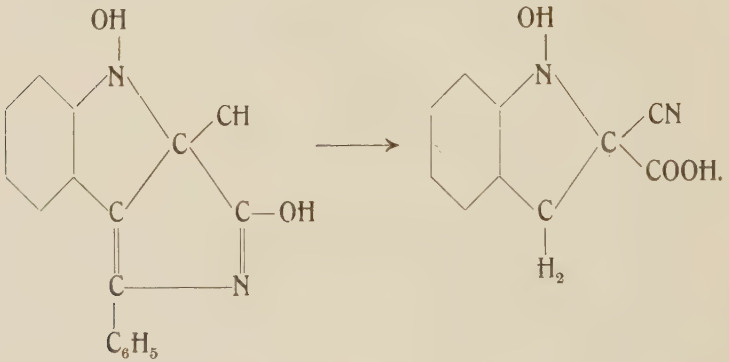
Wurde das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol benzoyliert, so ergab die Analyse, daß nur ein Benzoylrest eintrat. Es waren nun zwei Möglichkeiten für die Stellung der Gruppe vorhanden. Entweder konnte das Benzoylchlorid mit der am Stickstoff befindlichen Hydroxylgruppe oder mit dem Säureamid in Reaktion getreten sein. Die Rotfärbung, die in der alkoholischen Lösung der Substanz mit Eisenchlorid auftrat, ließ jedoch keinen Zweifel darüber, daß die Hydroxylgruppe unbesetzt geblieben war.

Schüttelte man dieses Benzoylprodukt mit verdünnter Natronlauge, so löste es sich unter Zunahme der gelben Färbung, und gleich darauf schied sich ein Natriumsalz ab, aus dem man durch Lösen in Wasser und Zugabe von Salzsäure die freie Säure darstellen konnte. Nach den Analysenzahlen war diese Substanz als ein Anhydrid des Benzoylproduktes anzusehen, das entsteht, indem ein neuer Ringschluß stattfindet:



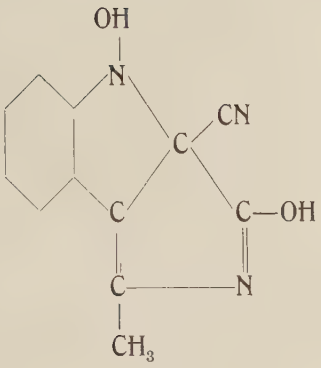
Für die Richtigkeit dieser Erklärung sprechen die Eigenschaften dieses Körpers. Den sauren Charakter drückt die C(OH)-Gruppe aus. Das Auftreten einer Rotfärbung mit

Eisenchlorid läßt erkennen, daß bei der Wasserabspaltung die Hydroxylgruppe des Stickstoffs nicht mit in Reaktion getreten ist. Während Angriffe mit Oxydationsmitteln vollständige Verbrennung, mit Reduktionsmitteln Bildung komplizierter Verbindungen zur Folge hatten, gelang es beim Erhitzen der Substanz mit verdünnten Säuren im Rohr, den Ring wieder zu sprengen, und man erhielt neben Benzoesäure und Ammoniak das α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol:



Konzentrierte Salzsäure dagegen stabilisierte den Ring, und der Zerfall fand dann erst bei viel höherer Temperatur und nicht einheitlich statt.

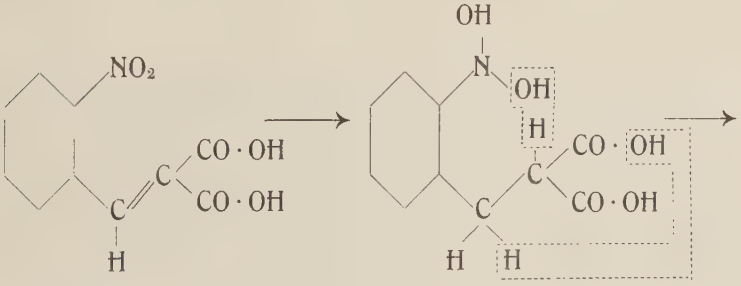
Ließ man auf das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol in der Wärme Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Schwefelsäure einwirken, so fand zwar Acetylierung statt, doch war es unmöglich, diese Verbindung zu isolieren. Es wurde daher zu der sauren Lösung konzentrierte Natronlauge zugegeben, und es schied sich dabei, ähnlich wie beim Benzoylprodukt, das Natriumsalz des Anhydrids ab, aus dem durch Lösen in wenig heißem Wasser und Neutralisieren mit Essigsäure die freie Säure in goldgelben Nadeln erhalten werden konnte. Die Konstitution wäre folgende:

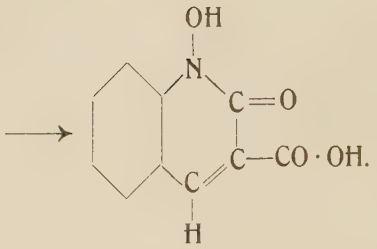


Auch hier kam man beim Erhitzen der Substanz mit verdünnten Säuren im Rohr zum α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol.

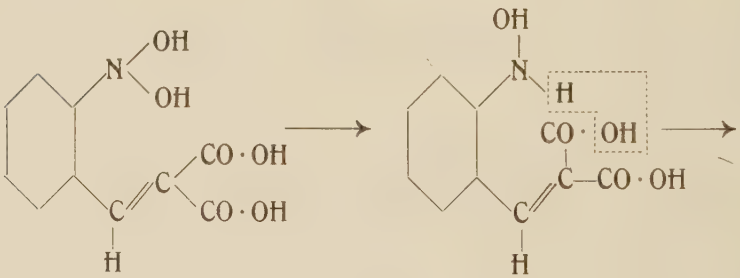
Im weiteren wurde dann noch die o-Nitrobenzalmalonsäure und der o-Nitro-α-Cyan-Zimtsäureäthylester der Reduktion unterworfen mittels Essigsäure und Zinkstaub.

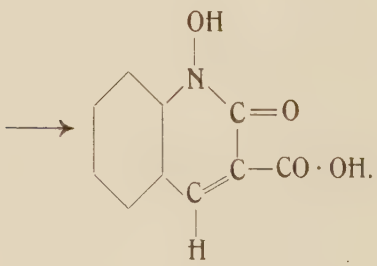
Die Reaktionen, die bei der Reduktion der o-Nitrobenzalmalonsäure vor sich gehen, lassen sich erklären, indem man annimmt, daß sich die Nitrogruppe in die primäre Reduktionsstufe verwandelt, und daß gleichzeitig Ringschluß zum Chinolinderivat unter Wasserabspaltung stattfindet. Die Deutung ist folgende:



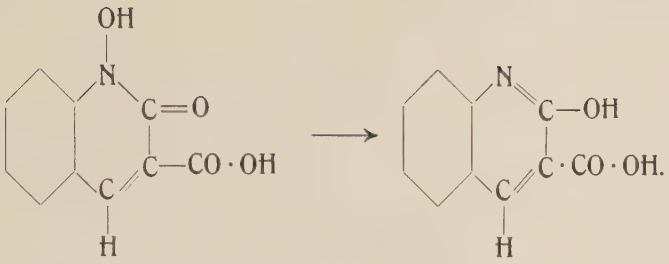


Doch kann auch hier erst die Reduktion bis zur Hydroxylaminverbindung erfolgen, und dann erst Wasser abgespalten werden.





Die entstandene Verbindung ist somit als N-Oxy-Carbostyrilcarbonsäure zu bezeichnen. Daß sich bei dieser Reduktion ein Chinolin und nicht etwa ein Indolring gebildet hat, erkennt man aus der Reduktion dieser Substanz mit Eisenvitriol und Ammoniak, wobei man zu der bekannten Carbostyrilcarbonsäure gelangt:



Bei der Reduktion des o-Nitrobenzalcyanessigsäureäthylesters ergaben sich mehrere Substanzen, die sich nur äußerst schwer von einander trennen ließen. Die Versuche wurden deshalb aufgegeben.

Experimenteller Teil.

Darstellung und Eigenschaften des o-Nitrostyroldicyanids.

Sehr bequem und in quantitativer Ausbeute ließ sich das o-Nitrostyroldicyanid erhalten, wenn man 15,1 g o-Nitrobenzaldehyd und 6,6 g Malonitril in 30 g absolutem Älkohol auf dem Wasserbade löste. Beim Erkalten schied sich das Kondensationsprodukt ab, das nach dem Absaugen und Auswaschen mit etwas Alkohol aus heißem Alkohol oder Eisessig umkristallisiert wurde. Es bildet farblose Nadeln, die bei 137,5—138° schmelzen.

Analyse:

0,1702 g Substanz ergab 0,3774 g CO_2 und 0,0408 g H_2O
0,1880 g „ „ 35,2 mm N (18,75°, 751 mm).

Ber. für $C_{10}H_5O_2N_3$:	Gef.:
C 60,25%	60,47%
H 2,53%	2,69%
N 21,15%.	21,16%.

Mol.-Gew.: 199.

In kaltem Chloroform, Aceton, heißem Alkohol und Eisessig ist die Substanz leicht, in Äther schwer, in Wasser und Ligroin nicht löslich. Verdünnte wie auch konzentrierte kalte Salzsäure greifen sie nicht an, jedoch tritt beim Erwärmen mit verdünnten Laugen Lösung unter Gelbfärbung ein.

Sehr erschwert wird das Arbeiten mit diesem Körper dadurch, daß schon sehr geringe Mengen im trockenen Zu-

stande heftig zum Niesen reizen und, auf die Haut gebracht, Brennen bewirken.

Die angestellten Reduktionsversuche mußten als ergebnislos abgebrochen werden, da die entstehenden Produkte sich entweder garnicht oder nur schwer isolieren ließen. Auch führten Umlagerungsversuche mit alkoholischer Kalilauge nur zu komplizierten amorphen Substanzen.

Von Erfolg begleitet war die Überführung des o-Nitrostyroldicyanids in

o-Nitrobenzalcyanacetamid.

Die Wasseraddition erfolgte in glatter Weise in der Art, daß zu 6 Teilen gut eisgekühlter konzentrierter Schwefelsäure allmählich 1 Teil fein gepulvertes o-Nitrostyroldicyanid gegeben wurde, das sich beim Schütteln unter schwacher Rotbraunfärbung löste. Nach 24stündigem Stehen, wonach die Färbung noch intensiver geworden war, wurde die Lösung auf feingestoßenes Eis geschüttet, wobei das o-Nitrobenzalcyanacetamid ausfiel, das nach dem Absaugen mit etwas Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt 171—172°.

Analyse:

0,1453 g Substanz ergab 0,2952 g CO_2 und 0,0454 g H_2O.
0,0919 g „ „ 15,4 ccm N (14,5°, 750 mm).

Ber. für $C_{10}H_7O_3N_2$:	Gef.:
C 55,25%	55,41%
H 3,25%	3,49%
N 19,39%.	19,31%.

Mol.-Gew.: 217.

Den durch die Säureamidgruppe bedingten schwach basischen Charakter läßt die Löslichkeit in konzentrierter Salzsäure erkennen. Durch Erwärmen mit verdünnten Laugen

tritt unter Gelbfärbung Verseifung ein. In heißem Alkohol und Eisessig ist die Substanz leicht löslich und scheidet sich hieraus beim Erkalten wieder ab. Ziemlich schwer ist sie in heißem Benzol, nicht löslich in Ligroin und Äther. Heißes Wasser greift die Substanz unter Gelbfärbung an.

Weitere Versuche mit dem o-Nitrobenzalcyanacetamid bezüglich der Verseifung gaben keine positiven Resultate. Während salpetrige Säure überhaupt nicht einwirkte, entstanden beim längeren Erwärmen mit verdünnten wie auch konzentrierten Alkalien nur braune amorphe nicht kristallisierbare Körper. Ebensolche hochmolekulare Produkte erhielt man bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und alkoholischem Ammoniak.

Das o-Nitrobenzalcyanacetamid läßt sich viel bequemer und einfacher nach der Vorschrift von Giovanni Issoglio aus o-Nitrobenzaldehyd, Cyanacetamid und 22%igem Ammoniak darstellen[1]. Wir erhielten den Körper aus diesen beiden Komponenten ebenfalls, mit der Abänderung, daß nicht Ammoniak, sondern einige Tropfen Diäthylamin als Kondensationsmittel verwandt wurden. Der Ansatz war folgender:

15,1 g o-Nitrobenzaldehyd und 8,4 g Cyanacetamid wurden unter Erwärmen in 30 g absolutem Alkohol gelöst, und die Flüssigkeit unter Umschütteln möglichst rasch in Eis gekühlt, so daß beide Substanzen in feinster Verteilung fielen. Auf Zusatz von einigen Tropfen Diäthylamin unter Rühren trat unter intensiver Rotfärbung und Erwärmung Lösung ein. Man lasse die Temperatur 35° nicht übersteigen, da sonst leicht Verharzung eintritt. Nach vollkommener Lösung wurde noch etwas gekühlt, und die Reaktionsflüssigkeit sich dann selbst überlassen, wobei schon nach kurzer Zeit das o-Nitrobenzalcyanacetamid ausfiel, das nach 1stündigem Stehen abgesaugt,

[1] Chem. Centralblatt 1904 [1], 878.

mit etwas Alkohol nachgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurde.

Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Produktes lag bei 171—172°, also 2° tiefer als Issoglio angibt. Jedoch konnte er auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht höher erhalten werden. In den Eigenschaften war völlige Identität vorhanden, ebenso wie mit dem aus o-Nitrostyroldicyanid erhaltenen Körper. Die Ausbeute nach dieser Methode war quantitativ.

Zu bemerken ist noch, daß die Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd und Cyanacetamid ähnlich wie beim Dicyanid, auch ohne Diäthylamin bei $^1/_2$stündigem Erhitzen mit Alkohol auf dem Wasserbade vor sich geht.

Reduktion des o-Nitrobenzalcyanacetamids zu α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol.

1 Teil Substanz wurde nach Zugabe der 6fachen Menge Eisessig und 1 Teil Wasser unter stetem Rühren mittels Turbine allmählich bei 60° mit 1 Teil Zinkstaub versetzt. Nachdem die Nitroverbindung unter Dunkelbraunfärbung in Lösung gegangen war, wurde noch etwa $^1/_2$ Stunde gerührt, und die Flüssigkeit sich dann abkühlen gelassen, wobei sich neben etwas unveränderter Substanz Zinkacetat abschied, das nach Zugabe von etwas Wasser wieder in Lösung ging. Nach dem Absaugen fiel beim Verdünnen des Filtrats mit viel Wasser, — ev. unter Eiskühlung und Reiben —, das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol in langen dünnen Nadeln von gelber Farbe aus, und wurde nach dem Filtrieren aus der 75fachen Menge Wasser umgelöst. Es erwies sich hierbei vorteilhaft, die mit wenig Wasser angerührte Substanz zu dem kochenden Wasser zu geben, da dadurch ein Zusammenballen verhindert und somit schnellere Lösung erzielt wird.

Analyse:

0,2813 g Substanz ergab 0,6118 g CO_2 und 0,1113 g H_2O.
0,1616 g „ „ 0,3510 g CO_2 „ 0,0632 g H_2O.
0,1652 g „ „ 0,3564 g CO_2 „ 0,0669 g H_2O.
0,0999 g „ „ 18,1 ccm N (18,5°, 760 mm).
0,1138 g „ „ 20,35 ccm N (15,5°, 754 mm).

Ber. für $C_{10}H_9O_2N_3$:		Gef.:		
		I.	II.	III.
C	59,06 %	59,31 %	59,24 %	58,84 %.
H	4,42 %	4,43 %	4,38 %	4,53 %
N	20,73 %.	20,90 %	20,63 %	—

Mol.-Gew.: 203,1.

Der Schmelzpunkt der Substanz ist sehr unscharf. Bei 285° beginnt sie sich zu bräunen und schmilzt oberhalb 290° mit darauffolgendem starken Aufschäumen. Von kaltem Eisessig, heißem Wasser und heißem Nitrobenzol wird sie leicht, von viel heißem Alkohol schwer, von Äther, Ligroin und Benzol nicht gelöst. Die Ausbeute schwankt zwischen 50—60 % der angewandten Substanz. Mit verdünnten Säuren erhält man farblose Salze, von denen das salzsaure durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Kalte Natronlauge wirkt nicht ein. Gegenüber Lackmuspapier sind weder saure noch basische Eigenschaften wahrzunehmen. Ein Beweis für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe ist durch die Blaufärbung gegeben, die sehr intensiv mit Eisenchlorid in alkoholischer, etwas schwächer in wässriger Lösung auftritt. Ein Oxim oder Hydrazon läßt sich nicht darstellen, sodaß damit die Existenz einer Ketongruppe in diesem Ringgebilde nicht anzunehmen ist. Reduzierende Eigenschaften besitzt die Substanz nicht. Die wässrige Lösung wird zwar durch Fehlingsche Lösung grün gefärbt, jedoch beim Erhitzen

nicht weiter verändert. Die für Pyrrolderivate charakteristische Fichtenspanreaktion blieb aus. Ebenso konnte beim Erwärmen der Substanz mit Chloroform und Natriumalkoholat, wobei Indol bekanntlich unter Ringerweiterung Chlorchinolin gibt, ein dieser Reaktion analoges Produkt nicht erhalten werden. Wie beim o-Nitrostyroldicyanid und o-Nitrobenzalcyanacetamid, so erwies sich auch hier die Cyangruppe gegenüber konzentrierter Schwefelsäure als durchaus widerstandsfähig. Ohne Einfluß auf die Substanz waren Anilin, Benzaldehyd, β-Naphtol und diazotiertes Anilin.

α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol.

Da die Ausbeute an α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol nur 50—60% betrug, so wurde das essigsaure Filtrat, das man nach dem Ausfällen dieses Körpers erhalten hatte, auf dem Wasserbade eingeengt, von etwa abgeschiedenen Verunreinigungen durch Filtrieren befreit und noch heiß mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Es trat hierbei Trübung und bei einigem Stehen und Reiben Abscheidung des α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindols ein, das, da es mit etwas Zinkhydroxyd verunreinigt war, mehrmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert wurde.

Da anzunehmen war, daß dieser Körper noch einen gewissen Prozentsatz der N-Oxy-Verbindung enthielt, so wurde folgende Trennung vorgenommen:

Es wurde das Material mit Eisessig einige Minuten lang unter schwachem Erwärmen gut verrühhrt, wobei die N-Oxy-Verbindung in Lösung ging, der NH-Körper sich dagegen in das unlöslich zurückbleibende essigsaure Salz verwandelte, das nach dem Absaugen und Auswaschen mit Essigsäure und Wasser gelöst, heiß filtriert und mit Natriumcarbonat gefällt wurde. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals

aus Wasser umkristallisiert (1 : 70), und sie bildet so gelbliche zerschlissene meist zu Sternchen vereinigte Stäbchen, die bei 237—238° schmelzen.

Analyse:

0,1706 g Substanz ergab 0,4001 g CO_2 und 0,0767 g H_2O.
0,1497 g „ „ 0,3507 g CO_2 „ 0,0662 g H_2O.
0,1514 g „ „ 29,65 ccm N (17°, 750 mm).

	Ber. für $C_{10}H_9ON_3$:	Gef.: I.	II.
C	64,2 %	63,96 %	63,89 %
H	4,8 %	5,03 %	4,95 %.
N	22,4 %.	22,3 %	—

Mol.-Gew.: 187,1.

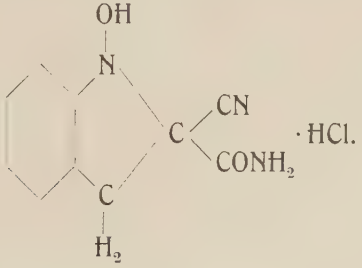
Wie die Analysenzahlen zeigen, unterscheidet sich dieser Körper vom α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol durch das Fehlen eines Sauerstoffatoms. Daß dieses dem am Stickstoff gebundenen Hydroxyl entnommen ist, beweist das Nichtauftreten einer Eisenchloridreaktion.

Die Substanz wird ziemlich leicht von Wasser und Alkohol aufgenommen. Aus beiden erhält man beim Erkalten die gleichen hellgelben verwachsenen Stäbchen. Mit Eisessig und mäßig konzentrierter Salzsäure bilden sich farblose nadelförmige Salze. In verdünnter kalter Salzsäure löst sie sich leicht, wodurch sie als eine starke Base charakterisiert ist. Ebenso tritt mit viel heißem Chloroform und Aceton Lösung ein; während sich jedoch aus ersterem die Substanz nach längerem Stehen wieder in Nadeln ausscheidet, bleibt bei letzterem die Flüssigkeit ohne Abscheidung. Ohne jegliche Einwirkung auf sie war Benzol, Ligroin und Äther.

Während bei längerem Erhitzen mit Alkali Verseifung eintrat, blieb konzentrierte Salzsäure unter den gleichen Be-

dingungen ohne Einfluß. In bezug auf das Ausbleiben der Fichtenspanreaktion und der Stabilität der Cyangruppe glichen sich der N-Oxy- und NH-Körper. Während jedoch bei jenem gegenüber Lackmus weder saure noch basische Eigenschaften zu konstatieren waren, erzeugte dieser auf rotem Lackmuspapier eine deutliche Blaufärbung.

Salzsaures Salz des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols.



1 Teil Substanz wurde mit 30 Teilen Wasser versetzt. Auf Zugabe von etwas konzentrierter Salzsäure färbte sich die anfangs gelbe Substanz weiß und ging bei einiger Erwärmung in Lösung. Beim Erkalten kristallisierte das salzsaure Salz in kurzen kantigen Stäbchen von gelblicher Farbe aus, das nach dem Umkristallisieren aus Salzsäure im Vakuumexikkator getrocknet wurde, da es an der Luft und durch Wasser allmählich unter Gelbfärbung dissoziierte.

Analyse:

0,2032 g Substanz ergab 0,3740 g CO_2 und 0,0787 g H_2O.
0,3032 g „ „ 0,1799 g AgCl.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_2N_3Cl$:	Gef.:
C 50,07 %	50,20 %
H 4,21 %	4,33 %
Cl 14,79 %.	14,67 %.

Mol.-Gew.: 239,5.

Das salzsaure Salz ist in Alkohol und Aceton unlöslich. Bei 275° tritt Bräunung ein, von 290° Zersetzung unter Aufschäumen. Es ist das erste Säuresalz einer cyklischen N-Oxy-Verbindung. Aus dem Salz ließ sich die Base unverändert zurückgewinnen.

Reduktion des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mittels Zinkstaub und Ammoniak zum α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol.

Nach Lösen von 1 Teile Substanz in 150 Teilen heißem Wasser wurden hierzu 20 Teile 23%iger Ammoniak und 2 Teile Zinkstaub gegeben, und das Ganze dann $^3/_4$ Stunde mittels Rührwerk bei 80° unter Ersatz des verdunstenden Ammoniaks schnell bewegt. Nach dem Filtrieren vom Zink in der Hitze schied sich das Dihydroindolderivat beim Erkalten aus. Beim Eindampfen der ammoniakalischen Mutterlauge konnten noch 25% desselben Körpers erhalten werden, so daß die Gesamtausbeute ca. 90—95% der Theorie betrug.

Die Identität mit dem bei der Reduktion des o-Nitrobenzalcyanacetamids gewonnenen Produkt wurde durch eingehende Vergleichungen außer Zweifel gesetzt.

Molekulargewichtsbestimmungen:

0,2233 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,095° in 16,2 g Alkohol.

0,1647 g Substanz gaben eine Erhöhung von 0,078° in 15,8 g Alkohol.

Ber. für $C_{20}H_9ON_3$:	Gef.:	
	I.	II.
187.	169	156,4.

Die Substanz ist also monomolekular.

Eine tiefgreifendere Veränderung fand jedoch statt bei der

Reduktion des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit Zinkstaub und Essigsäure in der Hitze.

Für diesen Versuch wurde 1 Teil Substanz in einem Kolben mit der zehnfachen Menge Wasser gut verrieben und nach Zusatz von vier Teilen Eisessig und zwei Teilen Zinkstaub 3 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, wobei nach kurzer Zeit Lösung und allmählich Farbenumschlag von gelb in weiß eintrat. Nach dem Filtrieren vom ungelöst gebliebenen Zink wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, und das Zinksulfid entfernt. Aus der farblosen Lösung fiel auf Zusatz von Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion ein farbloser Körper aus, der sich nach dem Absaugen und Trocknen als leicht löslich in kaltem Eisessig, sehr schwer löslich in heißem Wasser und unlöslich in Alkohol, Ligroin, Aceton, Äther, Chloroform, Methylalkohol und Pyridin erwies. Er besitzt stark basische Eigenschaften und wird daher von verdünnter kalter Salzsäure spielend leicht aufgenommen. Die Reinigung der Base gelang auf folgendem Wege:

Das Rohprodukt wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Filtrieren von etwaigen Verunreinigungen mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt, wobei sich das salzsaure Salz in glänzenden weißen Stäbchen abschied. Nach dem Absaugen und Lösen des Salzes in etwas Wasser konnte hieraus die freie Verbindung durch Neutralisation mit Natronlauge erhalten werden. So gereinigt, bildet die Base weiße hygroskopische Stäbchen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 200—210° unter Dunkelfärbung und Aufschäumen schmelzen.

Analyse:

0,1700 g Substanz ergab 0,3616 g CO_2 und 0,0936 g H_2O.
0,0878 g „ „ 15,4 ccm N (16°, 754 mm).

Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N_3$:	Gef.:
C 58,0%	58,04%
H 6,3%	6,16%
N 20,3%.	20,19%.

Mol.-Gew.: 207,1.

Den Analysenzahlen nach muß schon eine weitere Veränderung vor sich gegangen sein. Diese aber näher zu ergründen, war wegen der großen Schwierigkeit, mit der die Darstellung und Reinigung dieses Körpers verbunden war, untunlich. Daß keine N-Oxy-Verbindung mehr vorliegt, beweist das Fehlen einer Eisenchloridreaktion. Eine Aufspaltung des Ringes kann ebenfalls nicht stattgefunden haben, da mit Natriumnitrit und β-Naphtol keine Kupplung stattfindet.

Der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes ist auch unscharf. Von 200° an beginnt es sich stark dunkel zu färben und allmählich unter Aufschäumen zu zersetzen.

Chlorbestimmung:

0,2087 g Substanz ergab 0,1220 g Ag Cl.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_2N_3Cl$:	Gef.:
Cl 14,55%.	14,46%.

Mol.-Gew.: 243,6.

Als Nebenprodukt bei dieser Reduktion entstand das α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol. Man erhielt es beim Eindampfen des Filtrates vom ersten Körper.

Wurde die Reduktion in derselben Weise mit Zink und Salzsäure vorgenommen, so gelangte man zu ebendiesen Produkten.

Oxydation des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols zum α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol.

Zur Oxydation wurde zu einem Gemisch von 20 Teilen Wasser und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure 1 Teil Substanz gegeben, wobei sich das farblose schwefelsaure Salz bildete, das sich beim Erwärmen leicht löste. Nach dem Abkühlen auf ca. 40°, wobei ein geringer Teil des Salzes wieder auskristallisierte, wurden 2 Teile CrO_3, in wenig Wasser gelöst, tropfenweise unter Schütteln zugesetzt. Zuerst ist noch keine Einwirkung zu bemerken. Bei weiterem Erwärmen jedoch trat allmählich unter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung Reaktion ein. Sobald die Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde filtriert und abgekühlt. Auf Zusatz von 0,8 Teilen CrO_3 begann sich das Chromsalz des α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindols abzuscheiden, das nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und in heißem Wasser gelöst wurde. Gab man hierzu einige Tropfen Ammoniak, so schlug die gelbrote Färbung in reingelb um, und es schied sich beim Erkalten das α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol aschefrei ab, das zur vollkommenen Reinigung nochmals aus Wasser umkristallisiert wurde.

Analyse:

0,1497 g Substanz ergab 0,3507 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_9ON_3$:	Gef.:
C 64,2%	63,89%
H 4,8%.	4,95%.

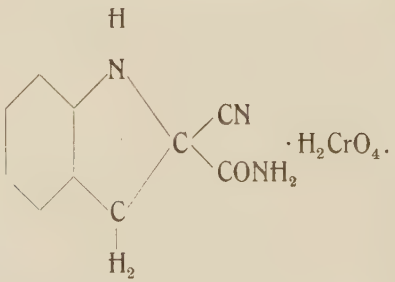
In der Analyse, im Schmelzpunkt und in allen anderen Eigenschaften stimmte es mit dem durch Reduktion des o-Nitrobenzalcyanacetamids erhaltenen Produkt völlig überein.

Infolge der Differenz in der Ausbeute, — es waren 48% der Theorie erhalten worden, — wurde das Filtrat vom Chrom-

salz, nachdem das Chrom mittels Ammoniak und etwas Ammonsulfid gefällt und abfiltriert war, mit Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb jedoch nur eine geringe Menge α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol zurück. Die Chromsäure hatte also ca. 50% der Ausgangssubstanz verbrannt.

Untersuchungen, die sich auf den Nachweis des bei dieser Reaktion entstehenden Sauerstoffs erstreckten, blieben erfolglos.

Chromat des α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindols.



Das bei der Oxydation das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols erhaltene Chromat wurde zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert. Es bildet hellgelbe verfilzte hygroskopische Nadeln, die bis 295° noch nicht geschmolzen sind.

Analyse.

0,1646 g Substanz ergab 0,0409 g Cr_2O_3.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_5N_3Cr$:	Gef.:
Cr 17,04%.	17,00%.

Mol.-Gew.: 305,1.

Bei weiterem Erwärmen dieses Salzes mit CrO_3 und Schwefelsäure trat keine Veränderung ein.

α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol.

Zu dieser Säure gelangte man durch Erhitzen von 1 Teil α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol mit 10 Teilen 50%igem K(OH). Es trat dabei unter Rotfärbung und Ammoniakentwicklung allmählich Lösung ein, und bei weiterem Erwärmen schied sich das Kaliumsalz von gelber Farbe aus. Nachdem die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, wurde das Erhitzen unterbrochen, das abgeschiedene Kaliumsalz durch Zugabe von etwas Wasser wieder in Lösung gebracht und filtriert. Beim Neutralisieren mit Salzsäure schied sich das α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol in Form sehr kleiner gelblicher Nadeln aus, die sich nur sehr schwer absaugen ließen. Zur Reinigung wurde aus verdünntem Natriumacetat umkristallisiert, da sich das entstandene Produkt in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie auch in Xylol und Nitrobenzol so gut wie unlöslich erwies. Heißer Eisessig nahm zwar einen geringen Teil auf, es fiel jedoch beim Erkalten nichts wieder aus.

Analyse:

0,1770 g Substanz ergab 0,3802 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.
0,1066 g „ „ 12,7 ccm N(15,5°, 756 mm).

Ber. für $C_{10}H_8O_3N_2$:	Gef.:
C 58,78%	58,58%
H 3,95%	4,13%
N 13,75%.	13,78%.

Mol.-Gew.: 204.

Von verdünnter Sodalösung wird die Substanz in der Kälte leicht gelöst, von verdünnten Säuren in der Hitze unter Bildung farbloser Salze, die beim Erkalten auskristallisieren und im trocknen Zustand, mit Wasser in Berührung gebracht unter Gelbfärbung dissoziieren. Beim Erhitzen bis zu 295°

tritt keine Veränderung ein. Trotz der sehr geringen Löslichkeit in Alkohol erhält man mit Eisenchlorid eine schwache Blaugrünfärbung, die sich beim Stehen vertieft. Mit Fehlingscher Lösung bildet sich zwar ein grüner Niederschlag, jedoch sind auch bei längerem Erhitzen keine Reduktionserscheinungen wahrzunehmen.

Ein Versuch, diese Säure durch Kochen mit der 10fachen Menge 25%igem K(OH) noch weiter zu verändern, ergab kein Resultat. Es wurde nach 4stündigem Erhitzen das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Reduktion der o-Nitro-α-Cyanzimtsäure mittels Essigsäure und Zinkstaub bei 25° zum α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol.

Da Kupplung von o-Nitrobenzaldehyd und Cyanessigsäure mit Diäthylamin nicht vonstatten ging, so wurde zur Darstellung der nötigen o-Nitrocyanzimtsäure das von Fiquet[1] angegebene Verfahren benutzt, das darin besteht, daß man molekulare Mengen von o-Nitrobenzaldehyd und Cyanessigsäure auf 160—170° erhitzte. Zur Reinigung wurde aus Eisessig umkristallisiert.

Zur Reduktion wurde 1 Teil o-Nitrocyanzimtsäure in 5 Teilen Eisessig auf dem Wasserbade gelöst, und diese Lösung dann schnell abgekühlt, um möglichst feine Kristallisation zu erhalten. Gab man zu diesem Kristallbrei nach Zusatz von 1 Teil Wasser allmählich und unter beständigem Rühren mittels Rührwerk 1 Teil Zinkstaub, so trat unter Erwärmung Lösung der Substanz und Abscheidung des Reaktionsproduktes ein. Man gebe Acht, daß die Temperatur 25° nicht übersteigt, da sonst die Reduktion weitergeht. Nach 1stündigem Rühren wurde abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen. Etwa

[1] Ann. chim. **29**, 490.

noch vorhandene unveränderte Substanz konnte durch Auskochen des Rückstandes mit Alkohol entfernt werden. Zur Trennung vom ungelöst gebliebenen Zink wurde die Säure mit kalter verdünnter Natronlauge aufgenommen, die Lösung filtriert, aus dem Filtrat die Substanz durch Neutralisation mit Essigsäure wieder gefällt und nach dem Absaugen zur weiteren Reinigung aus verdünnter Natriumacetatlösung umkristallisiert.

Analyse:

0,1385 g Substanz ergab 16,75 ccm N (16,75°, 750 mm).

Ber. für $C_{10}H_8O_3N_2$:	Gef.:
N 13,75%.	13,68%.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindol.

Nahm man die Reduktion der o-Nitrocyanzimtsäure mit Eisessig und Zink bei erhöhter Temperatur vor, so resultierten, ähnlich wie bei der Reduktion des o-Nitrobenzalcyanacetamids, sowohl der N-OH- wie der NH-Körper der Säure.

Im Einzelnen gestaltete sich der Versuch folgendermaßen:

Es wurden die gleichen Mengenverhältnisse angewandt, wie bei der Reduktion bei 25°. Der Unterschied war, daß man während des Rührens und Eintragens vom Zinkstaub nicht kühlte, sondern die Temperatur steigen ließ. Es trat dabei Lösung und bei ungefähr 80° heftiges Aufsieden ein, Nach weiterem halbstündigen Rühren, wobei sich die Flüssigkeit abkühlte, und die Reaktionsprodukte sich abschieden, wurde abgesaugt, durch Erwärmen mit Alkohol etwa unveränderte o-Nitrocyanzimtsäure entfernt, und der Rückstand durch Lösen in verdünnte kalte Sodalösung vom Zink getrennt. Die aus der alkalischen Flüssigkeit durch Neutralisation mit Essigsäure gefällten Säuren wurden in heißem konzentriertem Natrium-

acetat gelöst. Beim Erkalten schied sich nur das farblose α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindol ab, während der N-Oxy-Körper in Lösung blieb. Er konnte nach dem Entfernen des NH-Produktes durch Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure gewonnen und durch mehrmaliges Umlösen aus verdünnter Natriumacetatlösung gereinigt werden.

Das α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindol ließ sich leicht durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure von allen anderen Bestandteilen trennen.

Analyse des NH-Körpers:

0,1634 g Substanz ergab 0,3815 g CO_2 und 0,0649 g H_2O.
0,1053 g „ „ 13,7 ccm N (17°, 744 mm).

Ber. für $C_{10}H_8O_2N_2$:	Gef.:
C 63,80%	63,68%
H 4,29%	4,44%
N 14,90%.	14,70%.

Mol.-Gew.: 188.

Es bildet farblose verfilzte Nadeln, die bei 290° noch nicht geschmolzen sind und amphoteren Charakter besitzen. Aus der mit kalter rauchender Salzsäure hergestellten Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Wasser wieder aus. Auch sehr viel heißes Wasser nimmt einen Teil der Substanz auf und beim Erkalten erhält man dieselben Kristalle wie aus Eisessig. In Alkohol ist sie schwer löslich, in Ligroin, Toluol, Aceton, Chloroform, Nitrobenzol und Äther unlöslich. Mit Eisenchlorid zeigte sich keine Färbung.

Zu dem α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindol gelangt man ebenfalls durch Verseifen des α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindols mit verdünnter Natronlauge.

Reduktion des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit Zinkstaub und Natronlauge.

War man bei der Reduktion des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit Ammoniak und Zinkstaub zum α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol gelangt, so kam man bei Anwendung von Natronlauge unter Verseifung der Carbonamidgruppe zum α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindol:

1 Teil Substanz wurde fein gepulvert zu 150 Teilen heißem Wasser gegeben und, nachdem Lösung eingetreten war, mit 10 Teilen 10%iger Natronlauge und 2 Teilen Zinkstaub versetzt. Nach ½stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei Ammoniakgeruch auftrat, wurde vom Zink filtriert. Beim Neutralisieren der Flüssigkeit mit Essigsäure fiel das α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindol aus, das nach dem Absaugen zuerst aus konzentriertem Natriumacetat, dann aus Essigsäure umkristallisiert wurde. Die Identität der so entstandenen Substanz mit der auf anderen Wegen gewonnenen ergab sich aus den übereinstimmenden Eigenschaften, dem direkten Vergleich und der Analyse.

Analyse:

0,1256 g Substanz ergab 16,25 ccm N (16°, 750 mm).

Ber. für $C_{10}H_8O_2N_2$:	Gef.:
N 14,90%.	N 14,82%.

Behandlung des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit konzentrierter Salzsäure in der Hitze und unter Druck.

Der Versuch war so angeordnet, daß 1 Teil Substanz mit 10 Teilen konzentrierter Salzsäure vier Stunden lang im Bombenrohr auf 220° erhitzt wurde. Es hatten sich beim Erkalten gelbliche lange Nadeln abgeschieden, die in Wasser

und Natriumacetat in der Hitze gelöst wurden. Beim Abkühlen fielen, — ev. unter Zusatz von etwas Essigsäure —, feine gelbliche Nadeln aus, die nach dem Filtrieren mit kalter verdünnter Sodalösung versetzt wurden, wobei etwa noch unangegriffene Substanz zurückblieb. Aus dieser filtrierten Lösung fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion das α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol aus, das in seinen Eigenschaften mit der oben (S. 33—34) beschriebenen Säure völlig übereinstimmte.

Analyse:

0,1311 g Substanz ergab 15,1 ccm N (14°, 756 mm).

Ber. für $C_{10}H_8O_3N_2$:	Gef.:
N 13,75 %.	N 13,42 %.

Beim Erhitzen des Säureamids unter denselben Bedingungen auf 150° war die Substanz nur teilweise verseift.

Überführung des α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindols in 2-Oxychinolin-3-Carbonsäureamid.

Leitete man durch eine 1%ige auf 60° gehaltene Lösung von α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden einen kräftigen Strom von salpetriger Säure, so begannen sich allmählich unter Stickstoffentwicklung gelbliche lange Nadeln abzuscheiden. Nach weiteren 10 Minuten ließ man erkalten und zur vollständigen Abscheidung mehrere Stunden stehen. Es wurde dann abgesaugt, der Rückstand mit etwas Wasser nachgewaschen und dann in verdünnte kalte Natronlauge eingetragen. Bei einigem Schütteln ging das Chinolinderivat in Lösung, während etwa unveränderte Substanz zurückblieb. Nach dem Filtrieren fiel aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Essigsäure das 2-Oxychinolin-3-Carbonsäureamid wieder aus, das abgesaugt und aus viel heißem Wasser umkristallisiert

wurde. Man erhielt so feine dünne gelbliche Nadeln, die bei 290—291° unter Gasentwicklung schmolzen.

Analyse:

0,1601 g Substanz ergab 0,3758 g CO_2 und 0,0701 g H_2O.
0,1542 g „ „ 0,3618 g CO_2 „ 0,0608 g H_2O.
0,1461 g „ „ 0,3437 g CO_2 „ 0,0637 g H_2O.
0,0943 g „ „ 12,1 ccm N (15,5°, 748,5 mm).
0,0922 g „ „ 11,85 ccm N (15,75°, 752 mm).

Ber. für $C_{10}H_8O_2N_2$:		Gef.:		
		I.	II.	III.
C	63,80%	64,02%	64,00%	64,16%
H	4,29%	4,90%	4,48%	4,88%.
N	14,90%.	14,70%	14,77%	—

Mol.-Gew.: 188.

Ebenso wie Wasser eignen sich Alkohol und Nitrobenzol zum Umkristallisieren. Eisessig löst die Substanz schon in der Kälte sehr leicht, Xylol in der Hitze sehr schwer, Chloroform, Ligroin, Benzol und Toluol überhaupt nicht. Neben sauren Eigenschaften finden sich auch schwach basische.

Die Bildung des 2-Oxychinolin-3-Carbonsäureamids aus dem Dihydroindolderivat geht fast quantitativ vor sich. Daß die Hydroxylgruppe nicht am Stickstoffatom sitzt, dafür spricht das Ausbleiben einer Färbung mit Eisenchlorid. Auch ist die Substanz nicht als das Nitril + 1 Molekül Kristallwasser anzusehen, da sie selbst bei 150° kein Wasser verliert.

Die stärkste Stütze für die Richtigkeit der Konstitution der eben beschriebenen Substanz liefert die

2-Oxychinolin-3-Carbonsäure,

die man erhält, wenn man das Säureamid in verdünnter Natronlauge gerade löst und auf dem Wasserbade solange

erwärmt, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hat. Auf Zugabe von Essigsäure zu der erkalteten Lösung scheidet sich die Säure in gelblichen Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit etwas Wasser in verdünnter kalter Sodalösung wieder gelöst wurde, wobei etwa unangegriffenes Ausgangsmaterial zurückblieb. Aus dieser filtrierten Flüssigkeit fällt die Säure beim Neutralisieren mit Essigsäure wieder aus und kann durch Umkristallisieren aus heißem Wasser (1 : 500) in gelblichweißen Nadelbüscheln erhalten werden.

Analyse:

0,1501 g Substanz ergab 0,3508 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,1226 g „ „ 8,1 ccm N (16,5°, 752 mm).
0,1597 g „ „ 10,6 ccm N (16,5°, 750 mm).
0,1180 g „ „ 8,05 ccm N (16°, 753 mm).

Ber. für $C_{10}H_7O_3N$:		Gef.:		
		I.	II.	III.
C	63,5 %	63,7 %	—	—
H	3,7 %	3,89 %	—	—
N	7,4 %.	7,52 %	7,58 %	7,84 %.

Mol.-Gew.: 189.

Beim Erhitzen bis 295° erleidet die Substanz noch keine Veränderung. Aus heißem Aceton, Alkohol und sehr viel Benzol erhält man beim Erkalten die gleichen Kristalle wie aus Wasser. Hat der saure Charakter der Verbindung durch die Abspaltung der Amidgruppe zugenommen, so sind jedoch immer noch schwach basische Eigenschaften vorhanden, da mit konzentrierter Salzsäure allmählich Lösung eintritt. Mit Eisenchlorid erhält man in wässriger Lösung eine schwache Rotbraunfärbung, die sich beim Erhitzen vertieft.

Molekulargewichtsbestimmung durch Titration:

0,1478 g Substanz verbrauchen 7,55 ccm $^1/_{10}$ n Na(OH).
0,1530 g „ „ 7,65 ccm $^1/_{10}$ n Na(OH).

Ber. für $C_{10}H_7O_3N$:	Gef.:	
	I.	II.
Mol.-Gew.: 189.	195	200.

Ebendieser Körper ist schon in der Literatur beschrieben und wurde dort einmal durch Erhitzen von o-Amidobenzaldehyd mit wenig überschüssiger Malonsäure auf 120°[1], das andere Mal durch Reduktion von o-Nitrobenzalmalonsäure[2] mit Eisenvitriol und Ammoniak erhalten. Nach dieser letzteren Methode wurde er dargestellt und mit der aus dem Säureamid erhaltenen Verbindung verglichen. Es ergab sich in jeder Hinsicht vollkommene Übereinstimmung.

Darstellung des α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindols aus α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol durch Oxydation mit Chromsäure.

Um zu sehen, ob man analog dem α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol bei der Oxydation des α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindols mit Chromsäure zu dem NH-Körper gelangte, wurde 1 Teil Substanz mit 40 Teilen Wasser und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade auf 40° erwärmt, wobei größtenteils Lösung eintrat. Zu diesem warmen Gemisch wurden 4 Teile CrO_3, die in wenig Wasser gelöst waren, hinzugefügt und alsdann weiter bei derselben Temperatur erwärmt. Es trat allmählich Reaktion unter Gasentwicklung und Lösung ein. Nach etwa 10 Minuten wurde der Kolben vom Wasserbad genommen und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser

[1] Berl. Ber. **17**, 1, 459.
[2] Monatshefte **28**, 53.

Zeit hatte sich das chromsaure Salz in Form gelber Nadeln abgeschieden, das abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen wurde. Zur Entfernung der Chromsäure wurde das Salz in heißer Natriumacetatlösung gelöst, woraus sich beim Erkalten die Säure aschefrei abschied. Nach dem Filtrieren wurde sie aus verdünnter heißer Essigsäure umkristallisiert, getrocknet und identifiziert.

Die Ausbeute betrug 41% der Theorie. Es wird also auch hier, wie bei der Oxydation des Carbonamids, die Hälfte der Substanz verbrannt.

α-Cyan-α-Carbonbenzoylamid-N-Oxy-Dihydroindol.

Die Benzoylierung des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols gelang sehr gut, wenn man 1 Teil fein gepulverter Substanz in 15 Teilen Pyridin suspendierte und zu diesem eisgekühlten Gemisch tropfenweise $2^1/_2$ Teile ebenfalls gut gekühltes Benzoylchlorid unter beständigem Durchrühren zugab, wobei allmählich die Farbe von Gelb in Weiß umschlug. Nachdem der Kristallbrei noch $^1/_4$ Stunde in Eis, dann 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen gestanden hatte, wurde etwas Wasser zugegeben. Es trat Lösung und auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure Abscheidung des Benzoylproduktes ein, das abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und dann mit Alkohol erhitzt wurde, wobei sich die weißen Kristalle mit gelber Farbe lösten. Beim Erkalten schieden sich gelbliche glänzende achteckige Blättchen ab, die nach dem Absaugen, Nachwaschen mit etwas Alkohol und Trocknen folgende Analysenzahlen ergaben:

Analyse:

0,1538 g Substanz ergab 0,3741 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.
0,1533 g „ „ 0,3756 g CO_2 „ 0,0590 g H_2O.
0,0894 g „ „ 11,1 ccm N (18°, 745 mm).

Ber. für $C_{17}H_{13}O_3N_3$:		Gef.:	
		I.	II.
C	66,40%	66,33%	66,82%
H	4,23%	4,34%	4,31%.
N	13,71%.	13,98%	—

Mol.-Gew.: 307,1.

Die Überführung des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols in das Benzoylprodukt erfolgt quantitativ. Leicht und farblos löslich erwies es sich in kaltem Eisessig. Die gleiche Kristallform wie aus heißem Alkohol erhält man aus heißem Eisessig; aus Xylol resultieren dicke Nadeln, aus Methylalkohol kurze hellgelbe Stäbchen. Wasser, Ligroin, Äther und Benzol greifen den Körper auch in der Hitze nicht an. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf. Bei 210° beginnt der Körper sich zu bräunen und schwach zu sintern, erleidet aber bei höherem Erhitzen keine wesentliche Veränderung mehr. Mit Eisenchlorid erhält man in alkoholischer Lösung eine Dunkelrotfärbung. Von kalter konzentrierter Salzsäure wird das Produkt allmählich aufgenommen, kristallisiert aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. In verdünnter Natronlauge tritt Lösung und kurze Zeit darauf Abscheidung von gelben langen Nadeln ein, die in kaltem Wasser löslich sind, und sich als ein Salz erwiesen. Derselbe Vorgang spielte sich beim Behandeln mit Natriumcarbonatlösung ab, nur muß man hier schwach erwärmen, um Lösung zu erzielen, und außerdem geht die Abscheidung des Salzes nicht so schnell vonstatten wie beim Lösen in Natronlauge.

Um festzustellen, ob durch das Umkristallisieren mit Alkohol, wie man wegen des Farbumschlages annehmen könnte, eine Umlagerung stattgefunden hatte, wurde der Benzoylkörper nach dem Fällen aus der Pyridinlösung in wenig Eisessig gelöst und mit der dreifachen Menge Benzol versetzt.

Bei mehrstündigem Stehen dieser Lösung kristallisierten farblose Blättchen aus, die nach dem Absaugen und gutem Auswaschen mit Alkohol und Wasser mit dem aus Alkohol erhaltenen Produkte verglichen wurden. Es konnte jedoch kein Unterschied konstatiert werden. Durch das Erhitzen mit Alkohol war also keine Umlagerung eingetreten.

Anhydrid des α-Cyan-α-Carbonbenzoylamid-N-Oxy-Dihydroindols.

Um die Veränderung, die der Benzoylkörper bei der Behandlung mit Natronlauge erleidet, näher kennen zu lernen, wurde eine größere Menge dieses Körpers dargestellt, indem 1 Teil des fein zerriebenen Benzoylderivates mit 5 Teilen Wasser zu einem Brei angerührt und dann durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Natronlauge unter gutem Schütteln in Lösung gebracht wurde. Aus dieser intensiv gelbgefärbten Flüssigkeit schied sich gleich darauf das gelbe nadelförmige Natriumsalz ab, das nach dem Absaugen und Auswaschen mit verdünnter Natronlauge in warmem Wasser gelöst wurde. Aus der filtrierten Lösung fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion die Säure in gelben Nadeln aus, die durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt wurde. Sie hat keinen Schmelzpunkt. Von 265° tritt Dunkelfärbung, bis 295° jedoch keine weitere Änderung ein.

Analyse:

0,1520 g Substanz ergab 0,3904 g CO_2 und 0,0588 g H_2O.
0,1617 g „ „ 0,4151 g CO_2 „ 0,0589 g H_2O.
0,1538 g „ „ 0,3933 g CO_2 „ 0,0609 g H_2O.
0,0801 g „ „ 9,7 ccm N (15,5°, 743 mm).
0,0666 g „ „ 8,05 ccm N (16°, 748 mm).
0,0902 g „ „ 11,1 ccm N (17,5°, 748 mm).

Ber. für $C_{17}H_{11}O_2N_3$:		Gef.:		
		I.	II.	III.
C	70,56 %	70,05 %	70,01 %	69,74 %
H	3,84 %	4,11 %	4,06 %	4,43 %
N	14,53 %.	13,76 %	13,80 %	13,95 %.

Mol.-Gew.: 289,1.

Die freie Säure, die in trocknem Zustand stark hygroskopisch ist, ist in heißem Wasser etwas, in verdünnter heißer Salzsäure dagegen deutlich löslich. Die aus der salzsauren Lösung abgeschiedenen Nadeln sind jedoch intensiver gelb gefärbt als die aus Wasser allein. Alle anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmittel sind ohne Einfluß. Die schwach basischen Eigenschaften des Benzoylkörpers sind nach der Einwirkung der Natronlauge verschwunden. Konzentrierte Salzsäure wirkt nicht mehr lösend; jedoch tritt mit verdünnter Soda allmählich Lösung ein. Bei überschüssiger Soda scheidet sich das Natriumsalz ab. Natriumbicarbonat und Natriumacetat lösen die Substanz auch in der Hitze nicht. Ein Beweis, daß bei der Anhydrisierung die N(OH)-Gruppe intakt geblieben ist, ist das Auftreten einer Rotfärbung mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung. Zur Konstitutionsaufklärung wurden einige Reaktionen mit der Substanz vorgenommen. So wurde versucht, noch weiter Benzoylreste einzuführen, jedoch ohne Erfolg. Auch fand mit diazotiertem Anilin keine Kupplung statt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme fand vollständige Verbrennung statt, in der Kälte ergaben sich nur komplizierte weiße Substanzen. Ebenso verlief die Anwendung von Chromsäure resultatlos. Mit Reduktionsmitteln verschiedener Arten gelangte man auch nur zu komplizierten Verbindungen. Phenylhydrazin wirkte auf die alkoholische Lösung des Körpers nicht ein.

Von Erfolg begleitet war dagegen das

Erhitzen des Anhydrids unter Druck mit verdünnten Säuren.

1 Teil Substanz wurde einmal mit 20 Teilen 15%iger Schwefelsäure, ein anderes Mal mit 15%iger Salzsäure 4 Stunden im Bombenrohr auf 180—190° erhitzt. Nach dieser Zeit war Ringspaltung erfolgt, und es hatte sich beim Erkalten das schwefel- bezw. salzsaure Salz des α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindols neben Benzoesäure abgeschieden, die, nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser, wobei das Salz mit gelblicher Farbe dissoziierte, durch Ausziehen mit Alkohol entfernt wurde. Der Rückstand ließ nach dem Vergleichen mit dem auf anderen Wegen gewonnenen α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol keinen Zweifel über die Identität. Aus der alkoholischen Lösung konnte durch Verdunstenlassen des Alkohols die Benzoesäure erhalten werden, die durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert wurde. Das dritte Produkt, der Ammoniak, der bei der Aufspaltung entstehen mußte, ließ sich in salzsaurem Filtrat durch Erhitzen mit Natronlauge nachweisen.

Wurde das Erhitzen der Substanz mit konzentrierten Säuren vorgenommen, so fand nur äußerst schwer eine Aufspaltung des Azolringes statt.

Nachdem durch Wasserabspaltung aus dem Benzoylprodukt eine so interessante Ringbildung eingetreten war, war es von Wert zu wissen, wie sich die Acetylverbindung des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols verhalten würde.

Behandlung des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit Essigsäureanhydrid.

Zu 8 Teilen Essigsäureanhydrid, die mit ½ Teil konzentrierter Schwefelsäure versetzt waren, wurde 1 Teil Substanz gegeben, die sich sofort löste. Dieses Gemisch wurde fünf Minuten auf dem Wasserhade schwach erwärmt, wobei Rot-

färbung eintrat, und nach dem Erkalten mit 3 Teilen Wasser versetzt, um das überschüssige Anhydrid zu zerstören. Die Versuche, nach mehrstündigem Stehen das entstandene Produkt zu isolieren, waren ohne Erfolg. Auch beim Einengen der Flüssigkeit im Vakuumexsikkator erhielt man nur harzige Abscheidungen.

Wurde die Acetylierung ohne Schwefelsäure vorgenommen, so erfolgte beim Erwärmen unter Rotbraunfärbung Umlagerung zu komplizierten rotbraunen Produkten, die sich nicht umkristallisieren ließen.

Anhydrid des α-Cyan-α-Carbonacetylamid-N-Oxy-Dihydroindols.

Da die Acetylverbindung nicht frei zu erhalten war, so wurde die saure Lösung der Acetylierung unter Kühlung mit konzentrierter Natronlauge versetzt, worauf sich gelbe Nadeln ausschieden. Nach dem Absaugen wurde dieses Natriumsalz in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, und die freie Säure durch Zugabe von Essigsäure bis zur sauren Reaktion gefällt. Nach einigem Stehen hatte sie sich vollständig in Form langer glänzender Nadeln abgeschieden, wurde abgesaugt und nochmals über das Natriumsalz gereinigt. Die Analyse ergab, daß der so erhaltene Körper das Anhydrid des α-Cyan-α-Carbonacetylamid-N-Oxy-Dihydroindols war.

Analyse:

0,1394 g Substanz ergab 0,3225 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.
0,1534 g „ „ 0,3560 g CO_2 „ 0,0557 g H_2O.
0,0755 g „ „ 12,2 ccm N (16°, 746 mm).

Ber. für $C_{12}H_9O_2N_3$:		Gef.: I.	II.
C	63,40%	63,16%	63,29%.
H	3,99%.	4,17%	4,06%
N	18,50%.	18,39%	—

Mol.-Gew. 227.

Die Ausbeute an diesem Anhydrid betrug ca. 90% der Theorie. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt es nicht. Gegen 260° beginnt es sich zu färben, wenige Grade höher zusammenzusintern und bei weiterem Erhitzen zu verkohlen. Die Substanz wird leicht von verdünnter Natriumcarbonatlösung, allmählich von konzentrierter Salzsäure aufgenommen. Von den organischen Lösungsmitteln wird sie leicht in kaltem Eisessig, heißer Essigsäure und heißem Nitrobenzol gelöst. Aus dem letzteren kristallisiert sie beim Erkalten wieder aus in rotbraunen Nadeln. Es scheint jedoch beim Kochen mit Nitrobenzol eine Veränderung einzutreten. Alkohol, Wasser, Methylalkohol, Aceton, Chloroform und Benzol lösen sie schwer, Äther und Ligroin nicht. Verdünnte heiße Säuren eignen sich auch als Reinigungsmittel. In alkoholischer wie auch wässriger Lösung tritt mit Eisenchlorid Rotbraunfärbung ein, die beim Erwärmen an Intensität zunimmt. Fehlingsche Lösung bewirkt beim Erwärmen keine Veränderung.

Spaltung des Anhydrids durch Erhitzen mit verdünnten Säuren.

Diese wurde in der gleichen Weise wie beim Anhydrid des Benzoylproduktes durch Erhitzen im Rohr ausgeführt. Hier war jedoch schon bei 150° die Reaktion erfolgt. Von dem abgeschiedenen und gereinigten α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Analyse:

0,1165 g Substanz ergab 13,7 ccm N (18°, 756 mm).

Ber. für $C_{10}H_8O_3N_2$:	Gef.:
13,75%.	13,41%.

N-Oxy-Carbostyrilcarbonsäure.

H. Meyer war, wie oben bemerkt (S. 41), durch Reduktion der o-Nitrobenzalmalonsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak

zur 2-Oxychinolin-3-Carbonsäure gelangt. Es war jedoch möglich, bei Anwendung gelinderer Reduktionsmittel, wie Zink und Essigsäure, das Zwischenprodukt, die N-Oxy-Carbostyrilcarbonsäure zu erhalten.

Die zu diesen Versuchen erforderliche o-Nitrobenzalmalonsäure wurde nach der von Stuart[1] angegebenen Vorschrift dargestellt mit der Abänderung, daß äquivalente Mengen o-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure in 2 Teilen Eisessig 7 Stunden bei 60° und eine Stunde bei 95° erhitzt wurden, und die Masse dann mehrere Tage kühl stehen gelassen wurde. Es hatte sich nach dieser Zeit die o-Nitrobenzalmalonsäure in einer Ausbeute von 70% der Theorie abgeschieden.

Durch Variierung der Stuartschen Methode gelangt auch H. Meyer zur o-Nitrobenzalmalonsäure[2].

Zur Reduktion wurde 1 Teil o-Nitrobenzalmalonsäure in 4 Teilen Eisessig gelöst und nach Zugabe von $^1/_2$ Teil Wasser portionsweise mit 1 Teil Zinkstaub unter dauerndem Schütteln und zeitweiliger Kühlung versetzt. Nachdem die lebhaftere Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann vom ungelöst gebliebenen Zink filtriert. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure die N-Oxy-Carbostyrilcarbonsäure aus, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus heißem Wasser (1:200) umkristallisiert wurde. Man erhielt so feine weiße Nadeln, die bei 259—260° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmolzen.

Analyse:

0,2382 g Substanz ergab 0,5150 g CO_2 und 0,0753 g H_2O.
0,1557 g „ „ 0,3318 g CO_2 „ 0,0490 g H_2O.
0,2163 g „ „ 12,75 ccm N (17°, 752 mm).

[1] Soc. **47**, 155.
[2] Monatshefte **28**, 53.

Ber. für $C_{10}H_7O_4N$:	Gef.: I.	II.
C 58,58 %	58,97 %	58,87 %.
H 3,44 %	3,54 %	3,57 %.
N 6,83 %.	6,76 %	—

Besser als Wasser eignet sich verdünnte Essigsäure und Alkohol zum Reinigen. Viel Alkohol nimmt die Substanz schon in der Kälte allmählich auf, Ligroin und Benzol in der Hitze nur schwer. Mit kalter Sodalösung tritt sehr leicht, mit rauchender Salzsäure allmählich Lösung ein. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure geht sie unter Rotfärbung in Lösung. Mit Fehlingscher Lösung gibt sie keine Reduktionserscheinungen. Die am Stickstoff gebundene Hydroxylgruppe zeigt die Dunkelrotfärbung an, die man in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid erhält.

Acidität der Säure:

Durch Titration: 0,1557 g Substanz verbrauchen 14,3 ccm $^1/_{10}$ n NaOH. Hieraus ergibt sich ein Mol.-Gew. von 109 gegenüber einem berechneten von 205. Die Substanz verhält sich somit wie eine zweibasische Säure.

Man gelangt bei der

Reduktion der N-Oxy-Carbostyrilcarbonsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak zur Carbostyrilcarbonsäure.

1 Teil N-Oxy-Carbostyrilcarbonsäure wurde mit 10 Teilen Wasser und 1 Teil konzentriertem Ammoniak versetzt und durch Erhitzen gelöst. Zu dieser siedenden Lösung wurden 10 Teile Eisenvitriol, die durch Erwärmen mit 40 Teilen Wasser in Lösung gebracht und mit 10 Teilen konzentriertem Ammoniak versetzt waren, hinzugegeben, und dieses Gemisch

ungefähr $^3/_4$ Stunde über kleiner Flamme erhitzt, so daß es schwach siedete und der ursprünglich voluminöse Eisenniederschlag sich braunschwarz färbte und körnig zu Boden setzte. Nach dem Erkalten wurde dann unter Umrühren solange konzentrierte Salzsäure zugegeben, bis sich alles Eisen gelöst hatte. Es schied sich allmählich ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag ab, der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen und zur vollständigen Entfernung des Eisens in Kalilauge gelöst wurde. Aus der filtrierten Flüssigkeit fiel auf Zusatz von Essigsäure die Carbostyrilcarbonsäure in gelblichen dünnen Nadeln aus, die aus Alkohol umkristallisiert wurden.

Die auf diesem Wege dargestellte Säure konnte von der früher erhaltenen (S. 39) nicht unterschieden werden.

o-Nitro-α-Cyan-Zimtsäureäthylester.

Bei der Darstellung dieses Esters wurde die in der Literatur angegebene Vorschrift[1] verwandt. Als Kondensationsmittel wurde jedoch nicht, wie angegeben, Natrium als Äthylat, sondern etwas Diäthylamin benutzt, wodurch erreicht wurde, daß die Kondensation des o-Nitrobenzaldehyds mit dem Cyanessigester schon nach $^1/_2$ Stunde vollendet war, wogegen die Vorschrift vierundzwanzigstündiges Stehen erforderte. In bezug auf den Schmelzpunkt zeigte sich ein Unterschied. Während Riedel 96° angibt, wurde von mir nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol 103—104° gefunden. Die Ausbeute war quantitativ. Wegen des Schmelzpunktunterschiedes wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

[1] Journ. f. prakt. Chem. **54**, 541.

Analyse:

0,2351 g Substanz ergab 23,05 ccm N (20°, 757 mm).

Ber. für $C_{12}H_{10}O_4N_2$:	Gef.:
N 11,38 %.	N 11,18 %.

Mol.-Gew.: 246.

Die Reduktion lieferte, wie schon erwähnt, mehrere nur schwer voneinander trennbare Produkte.

Zusammenfassung.

1. Durch Erhitzen von o-Nitrobenzaldehyd und Malonitril in Alkohol entsteht das o-Nitrostyroldicyanid.

2. Bei eintägigem Stehen des o-Nitrostyroldicyanids mit kalter konzentrierter Schwefelsäure verwandelt es sich unter Wasseraufnahme in das o-Nitrobenzalcyanacetamid. Derselbe Körper wurde durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd und Cyanacetamid erhalten; die zweite Cyangruppe ist unangreifbar.

3. Die Reduktion des o-Nitrobenzalcyanacetamids mit Essigsäure und Zinkstaub ergab zwei basische Produkte: das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol und das α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol.

4. Zinkstaub und Ammoniak in der Hitze reduzierten das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol zum α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol.

5. Die Reduktion des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit Zink und Essigsäure in der Hitze führte zu einem komplizierten Produkt von der Bruttoformel $C_{10}H_{13}O_2N_3$.

6. Bei der Oxydation des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols mit Chromsäure kam man zu einem Reduktionsprodukt, dem α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol, neben Stickstoff und Kohlensäure.

7. Die Verseifung des α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindols und des α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindols mittels Laugen führte zum α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol und α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindol. Die gleichen Säuren bildeten sich bei der Reduktion der o-Nitrobenzalcyanessigsäure mit Zink und Essigsäure.

8. Durch Zink und Natronlauge in der Hitze wurde das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol reduziert und zugleich verseift, und man erhielt das α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindol.

9. Wie Kalilauge, so wirkte auch konzentrierte Salzsäure im Bombenrohr auf das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol unter Bildung des α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindols ein.

10. Leitete man in eine 1%ige wässrige Lösung von α-Cyan-α-Carbonamid-Dihydroindol in der Wärme salpetrige Säure ein, so bildet sich das 2-Oxychinolin-3-Carbonsäureamid, das sich durch Alkali zur 2-Oxychinolin-3-Carbonsäure verseifen ließ.

11. Ähnlich wie auf α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol, wirkte auch Chromsäure auf das α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol unter Bildung des entsprechenden Reduktionsproduktes, des α-Cyan-α-Carboryl-Dihydroindols, ein.

12. Benzoylierte man das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol, so trat nur ein Benzoylrest ein und zwar an das Säureamid. Durch verdünnte Natronlauge bildete sich das Natriumsalz eines Anhydrids, welches einen neuen Ring enthält und durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 180° in α-Cyan-α-Carboryl-N-Oxy-Dihydroindol, Benzoesäure und Ammoniak gespalten wurde.

13. Mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure gab das α-Cyan-α-Carbonamid-N-Oxy-Dihydroindol eine Acetylverbindung, die sich jedoch nicht isolieren ließ. Beim Versetzen der sauren Lösung mit konzentrierter Natronlauge entstand jedoch ein dem Benzoylprodukt entsprechendes kristallinisches Anhydrid.

14. Wurde die o-Nitrobenzalmalonsäure mit Zink und Essigsäure reduziert, so kam man zur N-Oxy-Carbostyrilcarbonsäure, aus der man durch Reduktion mit Eisenvitriol und Ammoniak die Carbostyrilcarbonsäure erhalten konnte.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Beckmann und
Herrn Prof. Dr. C. Paal,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich

Herrn Prof. Dr. G. Heller

verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei derselben durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Lebenslauf.

Ich, Paul Wunderlich, evangelisch-lutherischer Konfession, wurde am 14. März 1891 zu Raguhn i. Anhalt als Sohn des Kaufmanns Hugo Wunderlich geboren. Nach erhaltenem Elementarunterricht besuchte ich das Realgymnasium in Leipzig, das ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Seit dem Sommersemester 1910 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Leipzig und legte die für Chemiker vorgeschriebenen beiden Verbandsexamina ab.